

Adhesive material based on block copolymers having a p(b)-p(a/c)-p(b) structure

Veröffentlichungsnr. (Sek.) ☐ [US2003190467](#)
Veröffentlichungsdatum : 2003-10-09
Erfinder : HUSEMANN MARC (DE); ZOLLNER STEPHAN (DE)
Anmelder :
Veröffentlichungsnummer : ☐ [DE10036804](#)
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20030343182 20030602
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20001036804 20000728
Klassifikationssymbol (IPC) : B32B7/12
Klassifikationssymbol (EC) : [C08F293/00B](#), [C09J153/00](#), [C09J153/00B](#)
Korrespondierende Patentschriften EP1311648, JP2004505164T, ☐ [WO0210307](#)

Bibliographische Daten

The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(B)-P(A/C)-P(B), wherein each block copolymer consists of a central copolymer block P(A/C) and terminal polymer block P(B). The invention is characterised in that P(A/C) represents a copolymer from monomers A and C, which has a glass transition temperature of 0 C.-80 C. wherein component C contains at least one functional group which behaves in an inert manner in a radical polymerisation reaction, and which is used to increase the cohesion of said block copolymer: P(B) represents a polymer from monomers B, which has a glass transition temperature of 20 C.-175 C.; the polymer-block P(B) is insoluble in the copolymer-block P(A/C), and P(A/C) are unmixable.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 100 36 804 A 1**

51 Int. Cl. 7:
C 09 J 153/00
C 09 J 153/02
C 09 J 7/02

21 Aktenzeichen: 100 36 804.2
22 Anmeldetag: 28. 7. 2000
43 Offenlegungstag: 7. 2. 2002

DE 100 36 804 A 1

71 Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

72 Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, Dr., 22043 Hamburg, DE

55 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 196 36 996 A1
DE 196 31 422 A1
DE 40 32 238 A1
US 53 14 962 A
EP 09 21 170 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Haftklebemassen auf Basis von Blockcopolymeren der Struktur P(B)-P(A/C)-P(B)

57 Haftklebemasse auf der Basis von Blockcopolymeren
des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Block-
copolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C)
und zwei Endpolymerblöcken p(B) besteht, dadurch ge-
kennzeichnet, daß

- P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C re-
präsentiert, welches eine Glasübertragungstemperatur
von 0°C bis -80°C besitzt, wobei die Komponente C min-
destens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in
einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält,
und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopo-
lymers dient,

- P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert,
welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis
175°C besitzt;

- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C)
unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht misch-
bar sind.

DE 100 36 804 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft Haftklebmassen auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B).

5 [0002] Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen. Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebmassen eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere 10 Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt, da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr schärfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nachteil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da hohe Anwendungstemperaturen erforderlich sind und da außerdem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die polaren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders 20 die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathaftklebmassen fallen – im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse – deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

[0003] In der Technik werden verschiedene Konzepte verfolgt, um dieses Ziel zu erreichen. Eine Möglichkeit dazu ist die sehr effiziente Vernetzung einer niedrigviskosen und unpolaren Acrylatklebmasse erst auf dem Träger. Acrylate mit elektronendrückenden Gruppen werden copolymerisiert und stabilisieren während der UV- oder ESH-Vernetzung (ESH: Elektronenstrahlhärtung) entstehende Radikale. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine enthaltende Monomere [WO 96/35725], tertiäres Butylacrylamid als Monomer [US 5,194,455] und Tetrahydrofurylacrylate [EP 0 343 467 B1]. Ein weiteres Konzept der effizienten Vernetzung ist die Copolymerisation von UV-Photoinitiatoren in die Polyacrylatkette. So wurde z. B. Benzoinacrylat als Comonomer eingesetzt und die Vernetzung auf dem Träger mit UV-Licht durchgeführt [DE 27 43 979 A1]. In der US 5,073,611 wurden dagegen Benzophenon und Acetophenon als copolymerisierbare Monomere verwendet. 30

[0004] Eine sehr effiziente Vernetzung findet strahlenchemisch bei Doppelbindungen enthaltenden Polyacrylaten statt [US 5,741,543].

[0005] Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) sind dagegen weit verbreitete Elastomere für Hotmelt-verarbeitbare Haftklebmassen [Herstellverfahren: US 3,468,972; US 3,595,941; Anwendung in Haftklebmassen: US 3,239,478; US 3,935,338]. Die gute Verarbeitbarkeit wird durch ein geringeres Molekulargewicht und durch eine spezielle Morphologie erreicht [EP 0 451 920 B1]. Diese Haftklebmassen sind sehr gut mit UV-Licht unter Anwesenheit von Photoinitiatoren oder mit Elektronenstrahlung (Es) vernetzbar, da die Mittelblöcke eine Vielzahl von Doppelbindungen enthalten. 35

[0006] Dennoch besitzen diese Elastomere Nachteile, wie beispielsweise die starke Alterung unter UV-Licht (also auch im Tageslicht) und in einer Sauerstoff/Ozonhaltigen Atmosphäre. Eine weitere für die Anwendung sehr ungünstige Eigenschaft ist die relativ geringe Wärmescherschfestigkeit. Diese Haftklebmassen sind daher für längerfristige Außenverklebungen und für Anwendungen in höheren Temperaturbereichen nicht geeignet. Dasselbe gilt auch für andere Blockcopolymere, die einen zumindest eine Doppelbindung enthaltenden Mittelblock besitzen [US 5,851,664]. 40

[0007] Eine Lösung der Alterungsproblematik, der Hotmeltverarbeitbarkeit, der hohen Kohäsion und der effizienten strahlenchemischen Vernetzung liefert die Kombination aus SIS-Polymeren und Polyacrylaten. So wurden im Patent US H1,251 Acrylat enthaltende Dien-Copolymere für Hotmelt-Anwendungen beschrieben, die jedoch ebenfalls – bedingt durch die hohe Anzahl der verbleibenden Doppelbindungen – der Alterung unterliegen. 45

[0008] In der US 5,314,962 werden A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebmassen beschrieben, die aber als kohäsionsbildendes Kriterium nur die A-Domänenbildung besitzen und somit – insbesondere bei hohen Temperaturen – nicht sehr scherschfest sind. In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Hier wurde nicht vernetzt, so daß auch in diesem Fall die Scherschfestigkeit der beschriebenen Haftklebmassen nur sehr gering ist. 50

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es daher, verbesserte Haftklebmassen auf Polyacrylatbasis zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, wobei eine Erhöhung der Kohäsion erzielt werden kann, und die insbesondere für die Verarbeitung im Heißschmelzverfahren und für die Verwendung als Heißschmelzkleber geeignet sind, ohne daß dabei die für die Verwendung als Haftklebmasse günstigen Eigenschaften verloren gehen. 55

[0010] Gelöst wird die Aufgabe überraschend und nicht vorhersehbar durch die erfindungsgemäße Haftklebmasse, wie sie im Hauptanspruch dargestellt ist. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebmassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung. 60

[0011] Dementsprechend betrifft der Hauptanspruch eine Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, und wobei 65

– P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis –80°C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren

dient,

- P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt,
- der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

[0012] Sehr vorteilhaft im Sinne der vorgestellten Erfindung wird die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymers P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente C eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.

[0013] Derartige Bindungen im erfinderischen Sinne sind alle Bindungen von rein physikalischen Attraktionskräften bis hin zu Bindungen aufgrund einer chemischen Reaktion (beispielsweise kovalente Bindungen, Ionenbindungen, Van-der-Waals-Bindungen). Es sei hier erwähnt, daß im Sinne einer Bindungsbildung auch Verknüpfungen, Verschlingungen, Verhakungen oder dergleichen der Makromoleküle oder daran befindlicher Seitenketten dienen können.

[0014] In einer ersten vorteilhaften Ausführungsform dieser Erfindung enthält die Komponente C zumindest eine funktionelle Gruppe, welche in der Lage ist, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen, insbesondere mit weiteren Blockcopolymeren, die Steigerung der Kohäsion hervorruft. Hierbei wird die Glasübergangstemperatur gegenüber der Komponente A heraufgesetzt.

[0015] Eine zweite sehr vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung wird durch eine Haftklebemasse gegeben, bei der die funktionelle Gruppe der Komponente C eine Vernetzungsreaktion hervorrufen kann, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung, und die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels solcher Vernetzungsreaktionen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.

[0016] Die vorherige Aktivierung bzw. die Initiierung der Vernetzung kann dabei in günstiger Weise durch unterschiedliche Energiezuführung geschehen:

[0017] In einer Variante der Haftklebemasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere durch eine Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

[0018] Sehr vorteilhaft ist dabei die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, welcher mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

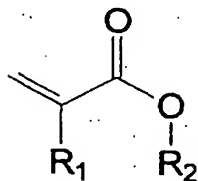
[0019] Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft im erfinderischen Sinne Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

[0020] Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Komponente C auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

[0021] In einer weiteren Variante der mit vernetzenden Gruppen modifizierten Haftklebemasse ist die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

[0022] Für diese beiden Varianten hat es sich als sehr günstig herausgestellt, für die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe zu wählen.

[0023] Als Monomere C werden in bevorzugter Weise Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer A – auf unterhalb 0°C herabsetzen. In einer vorteilhaften Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Acrylmonomere eingesetzt, insbesondere solche entsprechend der folgenden allgemeinen Formel:



wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $-OR_2$ die funktionelle Gruppe zur Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse darstellt oder beinhaltet.

[0024] Beispiele für die Komponente C sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, t-Butylacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamide (wie beispielsweise N-t-Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, Dimethylacrylamid) und Glyceridylmethacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

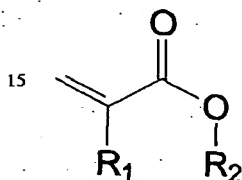
[0025] Dabei werden bevorzugt gewählt:

- a) für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen- und/oder Wasserstoffbrücken-bildenden Eigenschaften: Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, aber auch Hydroxyethylacetat, Hydroxypropylacetat, Allylalkohol, Acrylamide, Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat
- b) zur Vernetzung mit energiereicher Strahlung: Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon
- c) zur thermischen Vernetzung:

Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Glyceridylmethacrylat, aber auch alle Acrylamide.

- 5 [0026] Mit t-Butylacrylat und beispielsweise Stearylacrylat wird eine zusätzliche Steigerung der Glasübergangstemperatur bewirkt. Diese daraus resultierenden Polymere weisen ein höheres Molekulargewicht und eine eingeschränkte Beweglichkeit auf.

- [0027] Als Monomer A werden vorteilhaft Acrylmonomere oder Vinylmonomere eingesetzt, besonders bevorzugt solche, die die Glasübergangstemperatur des Copolymerblocks P(A/C) – auch in Kombination mit Monomer C – auf unterhalb 0°C herabsetzen. In sehr vorteilhafter Weise für die erfindungsgemäße Haftklebemasse wird als Komponente A eine oder mehrere Verbindungen, welche sich durch die folgende allgemeinen Formel beschreiben lassen, eingesetzt.



- 20 [0028] Dabei ist $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 , der Rest R_2 wird gewählt aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen.

- [0029] Acrylmonomere, die bevorzugt für die erfindungsgemäße Haftklebemasse als Komponente A eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 14 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat.

- 25 [0030] Weiterhin werden optional als Monomer A Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung.

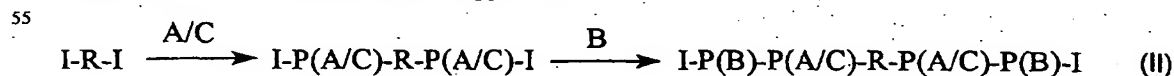
- 30 [0031] Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

- [0032] Als Komponente B werden bevorzugt Monomere gewählt, die in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer Blöcken P(A/C) auszubilden. Voraussetzung hierfür ist die Nichtmischbarkeit der Blöcke P(B) mit den Blöcken P(A/C). In der 2-Phasen-Domänenstruktur bilden sich Bereiche aus, in welchen sich die P(B)-Blöcke unterschiedlicher (und gegebenenfalls auch gleicher) Ketten miteinander mischen. Diese sogenannten Domänen sind eingebettet in einer P(A/C)-Matrix. Als Charakteristikum besitzt eine solche 2-Phasen-Domänenstruktur zwei Glasübergangstemperaturen. Mit der Ausbildung zweier Phasen unterschiedlicher Eigenschaften erhält man harte Blöcke P(B) neben weichen Blöcken P(A/C).

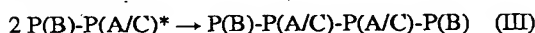
- 40 [0033] Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

- [0034] Ein weiteres bevorzugtes Charakteristikum dieser Blockcopolymere P(B)-P(A/C)-P(B) ist, daß das Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 10.000 und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt vorteilhaft zwischen 10 und 60 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, mehr bevorzugt zwischen 15 und 40 Gewichtsprozent. Der Gewichtsanteil der Komponente C liegt im Verhältnis zur Komponente A in sehr vorteilhafter Weise zwischen 0,1 und 20, mehr bevorzugt zwischen 0,5 und 5.

- 45 [0035] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z. B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), die durch Nitroxid oder TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) bzw. dessen Derivate kontrollierte Polymerisation oder die Polymerisation über den RAFT-Prozess (Rapid Addition-Fragmentation Chain Transfer). Zur Herstellung kann z. B. ein difunktionaler Initiator verwendet werden, der in einem Schritt die (Co)Polymerisation der Monomeren A und C initiiert und dann in einem zweiten Schritt die Komponente B zur Einführung der Endblöcke einpolymerisiert (II), wobei die Zwischenstufe optional isoliert werden kann: I-R-I stellt in der folgenden Reaktionsgleichung den difunktionalen Initiator mit den funktionellen Gruppen I dar.



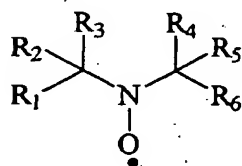
- 60 [0036] Weiterhin kann das Dreiblockcopolymer durch Radikalrekombination der Makromonomere P(B)-P(A/C)* hergestellt werden (III).



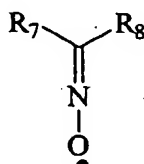
- 65 [0037] Bevorzugt können zur Polymerisation der Blockcopolymere Nitroxid-Regler zur Radikalkontrolle eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel und/oder in Gegenwart von Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 6 und 48 h.

- [0038] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie

Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methyläthylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wäßrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wäßrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend. Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1–20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
- iii) Ester- COOR_9 , Alkoxide $-\text{OR}_{10}$ und/oder Phosphonate $-\text{PO}(\text{OR}_{11})_2$,

wobei R_9, R_{10} oder R_{11} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0039] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden. Derartige Makromoleküle können beispielsweise während des Polymerisationsprozesses entstehen.

[0040] Mehr bevorzugt werden zur kontrollierten Regelung für die Polymerisation Verbindungen aus der folgenden Aufstellung eingesetzt:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- T-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0041] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion der Halogenide Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind in US 5,945,491, US 5,854,364 und US 5,789,487 beschrieben.

[0042] Als bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in WO 98/01478 und WO 99/31144 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243–245], die in einem ersten Schritt Monomere des Typs A und C statistisch copolymerisieren und daraufhin isoliert werden können oder direkt zur anschließenden Polymerisation von Monomer B genutzt werden.

[0043] Zur Herstellung einer Haftklebemasse werden die bisher beschriebenen Blockcopolymere in Lösung oder aus der Schmelze weiterverarbeitet. Als Lösungsmittel eignen sich ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Zur Herstellung eines Haftklebebandes wird das Blockcopolymer vorteilhaft mit Harzen modifiziert. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C_5 - und C_9 -Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat P(A/C) löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt bevorzugt zwischen 0 und 50 Gew.-%, mehr bevorzugt zwischen 20 und 40 Gew.-%.

[0044] Weiterhin werden im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses optional Additive wie Alterungsschutzmittel, Compoundierungsmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO_2 , Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner) zugesetzt.

[0045] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung, insbesondere für die zweite vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung, werden in P(A/C) lösliche bzw. mit P(A/C) verträgliche Vernetzersubstanzen hinzugegeben. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vorteilhaft als Vernetzer zusetzen.

5 [0046] In einer vorteilhaften Weiterentwicklung für die Vernetzung mit UV-Licht werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche im erfinderischen Sinne sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(o-ethoxycarbonyl)oxim.

10 [0047] Eine Weiterentwicklung für alle der genannten Ausführungsformen und Varianten, die das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die Haftklebemasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

15 [0048] Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung ist nicht abschließend.

20 [0049] Die gegebenenfalls stattfindende Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebemassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200–400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z. B. 80 bis 200 W/cm oder durch thermische Vernetzung in einem Temperaturbereich zwischen 70–140°C oder durch ionisierende Strahlung, wie z. B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

25 [0050] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der so erhaltenen Haftklebemasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebemasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

30 [0051] Die erfindungsgemäßen Haftklebemassen lassen sich durch die zwei unterschiedlichen vorteilhaften Ausführungsformen in zwei Gruppen unterschiedlicher Eigenschaften aufteilen: In der ersten vorteilhaften Ausführungsform kommt die Kohäsionssteigerung im Wesentlichen durch physikalische Wechselwirkungen der Makromoleküle untereinander zustande. Diese Wechselwirkungen lassen sich durch thermische Energie bzw. durch Zufuhr von Feuchtigkeit wieder lösen, so daß der Prozeß der Steigerung der Kohäsion reversibel ist.

35 [0052] Die zweite vorteilhafte Ausführungsform wird chemisch irreversibel vernetzt, so daß sich die entsprechenden erfindungsgemäßen Haftklebemassen durch eine hohe thermische Stabilität mit guten Eigenschaften bezüglich ihrer Wärmescherfestigkeit auszeichnen. Ein wesentlicher Vorteil der Erfindung gegenüber dem Stand der Technik ist es, daß die erfindungsgemäßen Haftklebemassen durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen das Spektrum von reversibler zu irreversibler Erhöhung der Kohäsion der Haftklebemasse abdecken, so daß die Haftklebemasse auf den jeweiligen Verwendungszweck hin optimal abgestimmt werden kann.

40 [0053] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

[0054] In Abhängigkeit von den gewünschten klebtechnischen Eigenschaften der Acrylathotmelts wird eine Auswahl an Acryl- und Vinylmonomeren getroffen. Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind auf die Gesamtmenge der Monomeren bezogen.

45 [0055] Die Beispiele 1.1 bis 1.7 beschreiben dabei die erste vorteilhafte Ausführungsform, die Beispiele 2.1 bis 2.12 die zweite vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung.

Beispiele

Testmethoden

50 [0056] Folgende Testmethoden wurden angewendet, um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebemassen zu evaluieren. Für die Prüfung werden Folien aus Polyethylenglycolterephthalat (Beispiele 1 bis 6) bzw. silikonisierte Trennpapiere (Beispiele 7 bis 12) mit einem Masseauftrag von 50 g/m² beschichtet.

Scherfestigkeit (Test A1, A2, A3)

55 [0057] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite).

Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

60 Test A1: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Test A2: Bei Raumtemperatur wurde ein 2 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

65 Test A3: Bei 70°C wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180° Klebkrafttest (Test B)

[0058] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathafklebemasse wurde auf Stahlplatten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Rolling-Ball (Test C)

[0059] Ein 25 mm breiter Klebestreifen wird mit der zu prüfenden Klebemasse auf eine Meßschiene gelegt. Durch Lösen der Sperrvorrichtung rollt eine V2A-Meßkugel mit 11 mm Durchmesser die Rampe hinunter und auf einer waagerechten, mit der Klebemasse beschichteten Massefläche entlang.

[0060] Die durchlaufende Distanz auf der Klebstoffschicht in mm dient als Maß für den Tack.

Gelwert (Test D)

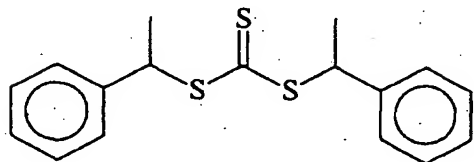
[0061] Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vliestütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Probengewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

Herstellung der Proben

[0062] Die verwendeten Acrylate, Methacrylate und Styrol sind kommerziell erhältlich. Benzoinacrylat wurde gemäß DE 27 43 979 A1 hergestellt. Die Monomere wurden vor dem Einsatz destillativ gereinigt.

Herstellung des Trithiocarbonats

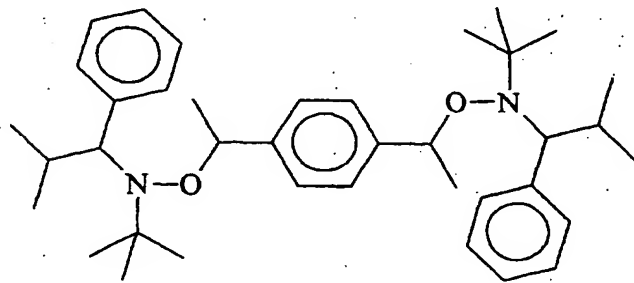
[0063] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243-245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 hergestellt.



(V)

Herstellung des difunktionellen Alkoxyamins (VI)

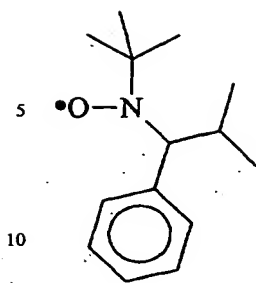
[0064] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen. Als Ausgangsstoffe wurden die 1,4-Divinylbenzol und Nitroxid (VI) eingesetzt.



(VI)

Herstellung des Nitroxids (VII) (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azaheptan-3-nitroxide)

[0065] Es wurde analog der Versuchsvorschrift aus Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904-3920, 1999 vorgegangen.



(VII)

Durchführung der Polymerisationen

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A)

[0066] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 110°C hochgeheizt und unter Rühren 30 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 34200$, $M_{w/n} = 1.17$).

Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B)

[0067] In einem 1000 ml Schlenkgefäß wurden 351 g Methylmethacrylat, 500 ml Toluol, 1,34 g des Trithiocarbonates (V) (0,0056 mol) und 1,00 g (0,0037 mol) 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitril) (Vazo 88™, Fa. DuPont) eingefüllt, das Gefäß drei mal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80°C hochgeheizt und unter Rühren 4 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 800 ml Dichlormethan gelöst und dann in 8,0 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 27500$, $M_{w/n} = 1.30$).

Allgemeine Durchführung der Polymerisationen für die Beispiele 2.7 bis 2.12 (C)

[0068] Eine Mischung aus dem Alkoxyamin (VI) und dem Nitroxid (VII) (10 Mol-% zu Alkoxyamin (VI)) werden mit den Monomeren A und C gemischt, mehrmals unter Herabkühlen auf -78°C entgast und anschließend in einem geschlossenen Behälter unter Druck auf 110°C erhitzt. Nach 36 h Reaktionszeit wird das Monomer B hinzugegeben und weitere 24 h bei dieser Temperatur polymerisiert. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Messung der Polydispersität erfolgte via GPC.

Blockcopolymere

Vergleichsbeispiel 1.1

[0069] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PBuA-PS via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1.39$). Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1.2

[0070] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-PEHA-PS via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/n} = 1.38$). Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testme-

thoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.3

[0071] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/AS)-PS via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/n} = 1.51$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.4

[0072] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g N-tert.-Butylacrylamid und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(EHA/NTBAM)-PS via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.47$).

Das Blockcopolymer wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.5

[0073] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS via GPC analysiert ($M_n = 178000$, $M_{w/n} = 1.48$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 1.6

[0074] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-PBuA-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.43$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 1.7

[0075] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polymethylmethacrylat (B), 352 g n-Butylacrylat, 7 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 24 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt und das Blockcopolymer PMMA-P(BuA/AS)-PMMA via GPC analysiert ($M_n = 172000$, $M_{w/n} = 1.53$).

Das Blockcopolymer wurde anschließend aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.1

[0076] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 357 g n-Butylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PBuA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 181000$, $M_{w/n} = 1.39$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.2

- 10 [0077] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 447 g 2-Ethylhexylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- 15 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-PEHA-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 169000$, $M_{w/n} = 1.38$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.3

- 25 [0078] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 355 g n-Butylacrylat, 2 g Hydroxyethylacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/HEA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 174000$, $M_{w/n} = 1.51$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules), 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) und 1,45 g 1,6-Diisocyanatohexan hinzugegeben. Die gelöste sowie abgemischte Klebmasse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.4

- 40 [0079] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 442 g 2-Ethylhexylacrylat, 4,5 g Acrylsäure und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/AS)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 173000$, $M_{w/n} = 1.47$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules), 0,3 g Acetylaluminiumacetat (gelöst in 25 ml Toluol) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen und anschließend bei 120°C für 15 Minuten getrocknet. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiele 2.5 und 2.5'

- 55 [0080] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g Benzoinacrylat und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten.

- Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BzA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 191000$, $M_{w/n} = 1.45$).

- 100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080TM (Fa. Cray Valley), und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m^2 auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, bei 120°C für 15 Minuten getrocknet und mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 5'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

[0081] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 38 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (A), 450 g 2-Ethylhexylacrylat, 2,8 g acyliertes Benzophenon (Ebecry) 36™, Fa. UCB und 0,12 g Azoisobutyronitril (AIBN) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor

unter Rühren auf 60°C hochgeheizt und für 10 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/BnA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert ($M_n = 199000$, $M_{w/n} = 1.53$).

100 g des Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Norsolene M1080™ (Fa. Cray Valley) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ (Fa. Shell) hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze als Hotmelt bei 145°C mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen sowie mit 20 m/min mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler (120 W/cm) mit 4 Durchgängen durch die Lampe bestrahlt. Als Referenz wurde ebenfalls das unbestrahlte Haftklebeband ausgeprüft (Beispiel 6'). Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A, B, und C durchgeführt.

Beispiel 2.7

[0082] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g n-Butylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 230000$, $M_{w/n} = 1.59$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Vergleichsbeispiel 2.8

[0083] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 500 g n-Butylacrylat und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BuA)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 220000$, $M_{w/n} = 1.45$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Beispiel 2.9

[0084] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 240 g n-Butylacrylat, 240 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(BA/EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2150000$, $M_{w/n} = 1.63$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Beispiel 2.10

[0085] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2080000$, $M_{w/n} = 1.57$).

100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85™ (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945™ hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Beispiel 2.11

[0086] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 460 g 2-Ethylhexylacrylat, 40 g Isopren und 80 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2150000$, $M_{w/n} = 1.63$). 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Beispiel 2.12

[0087] In Analogie zur allgemeinen Durchführung der Polymerisation (C) wurden 0,739 g des difunktionellen Initiators (VI), 0,0287 g des freien Nitroxids (VII), 480 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Isopren und 120 g Styrol eingesetzt. Zur Isolierung des Polymers wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer PS-P(EHA/I)-PS in 750 ml Dichlormethan gelöst und dann in 6,0 L Methanol (auf -78°C gekühlt) unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine gekühlte Fritte abfiltriert. Die GPC-Analyse ergab ($M_n = 2460000$, $M_{w/n} = 1.68$). 100 g des hergestellten Blockcopolymers wurden in 200 g Toluol gelöst und dann 25 Gewichtsanteile Foral 85TM (Fa. Hercules) und 5 Gewichtsanteile Catenex 945TM hinzugegeben. Die compoundierte Masse wurde aus Lösung mit 50 g/m² auf ein silikonisiertes Trennpapier ausgestrichen, im Trockenschrank bei 120°C getrocknet und anschließend mit 30 kGy ES-Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV vernetzt. Zur Analyse der klebtechnischen Eigenschaften wurden die Testmethoden A-D durchgeführt.

Resultate

Beispiele 1.1 bis 1.5

[0088] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 1

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ RT /A2 | KK-Stahl [N/cm] /B |
|----------|------------|------------|--------------------|
| 1.1 | +10000 | 164 | 2.6 |
| 1.2 | +10000 | 68 | 2.9 |
| 1.3 | +10000 | +10000 | 4.0 |
| 1.4 | +10000 | 2375 | 3.4 |
| 1.5 | +10000 | 4486 | 3.6 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0089] Die Beispiele 1.1 und 1.2 sind konventionell hergestellte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Mit 1 kg Schergewicht zeigen sich keine großen Unterschiede bezüglich der Scherfestigkeit. Erst bei höherer Belastung lassen sich die Unterschiede herausarbeiten. Mit 2 kg Belastung steigt mit den Beispielen 1.3 bis 1.5 die Scherfestigkeit deutlich an durch die Kohäsions-steigernden Comonomere Acrylsäure, N-tert.-Butylacrylamid und Hydroxyethylacrylat. Die hohe Kohäsion wird zudem ohne jegliche Vernetzung erzielt.

Beispiele 1.6 und 1.7

[0090] In der folgenden Tabelle 2 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

Tabelle 2

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ RT /A2 | KK-Stahl [N/cm] /B |
|----------|------------|------------|--------------------|
| 1.6 | +10000 | 95 | 2.8 |
| 1.7 | +10000 | +10000 | 3.2 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

[0091] Der Vergleich der Beispiele 1.6 und 1.7 zeigt, daß auch mit PMMA-Endblöcken durch die Modifizierung des Mittelblocks eine Kohäsionssteigerung erzielt wird. Auch hier steigt im Beispiel 1.7 die Scherfestigkeit im 20 N Test deutlich an.

Beispiele 2.1 bis 2.4

[0092] In der folgenden Tabelle 3 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Massen aufgelistet.

Tabelle 3

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C |
|----------|------------|---------------|--------------------|------------|
| 2.1 | +10000 | 85 | 6.8 | 155 |
| 2.2 | +10000 | 45 | 7.0 | 180 |
| 2.3 | +10000 | 3585 | 5.5 | 210 |
| 2.4 | +10000 | 4350 | 5.2 | 235 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0093] Die Beispiele 2.1 und 2.2 sind konventionell abgemischte Polystyrol-Polyacrylat-Polystyrol Haftklebmassen. Da keine funktionellen Gruppen zur Vernetzung vorhanden sind, wird nur bei Raumtemperatur eine gute Scherfestigkeit erreicht. Die Beispiele 2.3 und 2.4 enthalten Hydroxyethylacrylat oder Acrylsäure als Comonomere im Mittelblock. Die Hydroxy- als auch die Carbonsäuregruppe kann zur Vernetzung genutzt werden, so daß neben der Domänenbildung durch die Polystyroleinheiten auch ein zweiter Vernetzungsmechanismus zur Erhöhung der Kohäsion (Scherfestigkeit) angewendet werden kann. Beispiel 2.3 wurde mit einem difunktionellen Isocyanat, Beispiel 2.4 mit einem Aluminiumchelat thermisch vernetzt. Die Scherstandzeiten bei 70°C zeigen eine deutlich erhöhte Kohäsion für die zusätzlich vernetzten Klebmassen.

Beispiele 2.5 und 2.6

[0094] In der folgenden Tabelle 4 sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele aufgelistet.

Tabelle 4

| Beispiel | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C |
|----------|------------|---------------|--------------------|------------|
| 2.5 | +10000 | 2890 | 5.5 | 195 |
| 2.6 | +10000 | 2565 | 5.7 | 205 |
| 2.5' | +10000 | 125 | 6.3 | 140 |
| 2.6' | +10000 | 145 | 6.5 | 155 |

Masseauftrag: 50g/m².

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0095] Die Beispiele zeigen, daß auch Photoinitiatoren statistisch in den Mittelblock einpolymerisiert werden können. Ferner eignen sich auch PMMA als Endblöcke zur Stabilisierung und Domänenbildung. Durch UV-Bestrahlung läßt sich der Mittelblockeffizient vernetzen und somit wird wiederum die Wärmescherfestigkeit deutlich angehoben (s. Vergleich Beispiele 2.5 und 2.6 mit 2.5' und 2.6'). Beispiel 2.6 wurde als Hotmelt beschichtet und verdeutlicht die Möglichkeit der Verarbeitung dieser Blockcopolymere aus der Schmelze.

Beispiele 2.7 und 2.8

[0096] In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A–D dargestellt.

Tabelle 5

| Beispiel | Polymer | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C | Gelwert [%] |
|----------|---------------|------------|---------------|--------------------|------------|-------------|
| 2.7 | PS-P(BA/I)-PS | +10000 | 1265 | 6.1 | 280 | 35 |
| 2.8 | PS-PBA-PS | +10000 | 245 | 6.4 | 245 | 10 |

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0097] Der Vergleich der Beispiele 2.7 und 2.8 zeigt, daß durch die Einführung der Doppelbindungen entlang des Mittelblocks die Elektronenstrahlvernetzbarkeit deutlich verbessert wird. Beispiel 2.7 erreicht bei 30 kGy ES-Dosis einen Gelwert von 35%, Vergleichsbeispiel 2.8 ohne Doppelbindungen einen Gelwert von 10%. Durch die effizientere Vernetzung steigt die Kohäsion – insbesondere in der Wärme – an. Durch die Bildung der harten Polystyrol-Domänen und durch die effiziente Elektronenstrahl-Vernetzung lassen sich somit hochscherfeste Haftklebmassen herstellen.

Beispiele 2.9 bis 2.12

[0098] In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der klebtechnischen Auswertungen aus den Testmethoden A–D dargestellt.

Tabelle 6

| Beispiel | Polymer | SSZ RT /A1 | SSZ 70 °C /A3 | KK-Stahl [N/cm] /B | RB [cm] /C | Gelwert [%] |
|----------|-------------------|---------------|------------------|-----------------------|---------------|----------------|
| 2.9 | PS-P(BA/EHA/I)-PS | +10000 | 1455 | 6.3 | 275 | 38 |
| 2.10 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 1050 | 6.6 | 220 | 40 |
| 2.11 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 3430 | 6.0 | 320 | 52 |
| 2.12 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 2825 | 6.0 | 330 | 37 |

Masseauftrag: 50g/m²; Elektronenstrahldosis 30 kGy

SSZ: Scherstandzeiten [min]

RT: Raumtemperatur

KK: Klebkraft auf Stahl

RB: Rolling-Ball-Test

[0099] Die Beispiele 2.9 bis 2.12 zeigen die Variabilität der erfindungsgemäßen Haftklebmassen. Im Beispiel 2.9 wurde ein Mittelblock aus Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Isopren statistisch polymerisiert eingesetzt. Im Beispiel 2.11 wurde der Anteil der Doppelbindungen im Mittelblock erhöht. Nach der Elektronenstrahl-Vernetzung ist der Gelwert gegenüber den anderen Beispielen nochmals deutlich angestiegen. Auch Polymere mit längeren PS Endblöcken lassen sich als Elastomere für Haftklebmassen einsetzen.

Patentansprüche

1. Haftklebmasse auf der Basis von Blockcopolymeren des allgemeinen Typs P(B)-P(A/C)-P(B), wobei jedes Blockcopolymer aus einem mittleren Copolymer-Block P(A/C) und zwei Endpolymerblöcken P(B) besteht, **dadurch gekennzeichnet**, daß

P(A/C) ein Copolymer aus den Monomeren A und C repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 0°C bis -80°C besitzt, wobei die Komponente C mindestens eine funktionelle Gruppe besitzt, welche sich in einer radikalischen Polymerisationsreaktion inert verhält, und welche zur Steigerung der Kohäsion des Blockcopolymeren dient,

P(B) ein Polymer aus den Monomeren B repräsentiert, welches eine Glasübergangstemperatur von 20°C bis 175°C besitzt,

der Polymer-Block P(B) in dem Copolymer-Block P(A/C) unlöslich ist und die Blöcke P(B) und P(A/C) nicht mischbar sind.

2. Haftklebmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, die kohäsionssteigernde Wirkung des Copolymeren P(A/C) durch Bindungen zwischen den einzelnen Blockcopolymeren P(B)-P(A/C)-P(B) hervorgerufen wird, wobei die funktionelle Gruppe der Komponente C eines Blockcopolymer-Makromoleküls mit zumindest einem weiteren Blockcopolymer-Makromolekül in Wechselwirkung tritt.

3. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und/oder Wasserstoffbrückenbindungen die Steigerung der Kohäsion hervorruft.

4. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C eine Carbonsäuregruppe, eine Hydroxygruppe oder eine tert.-Butylgruppe ist.

5. Haftklebmasse nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung aus der folgenden Gruppe eingesetzt wird: Acrylsäure, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid, wie z. B. N-tert.-Butylacrylamid, N-Isopropylacrylamid oder Dimethylacrylamid, und Maleinsäureanhydrid.

6. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionelle Gruppe der Komponente C mittels einer Vernetzungsreaktion die Steigerung der Kohäsion hervorruft, gegebenenfalls erst nach vorheriger Aktivierung.

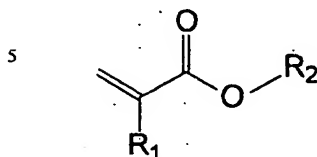
7. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine ungesättigte Gruppe ist, welche zur strahlenchemischen Vernetzung befähigt ist, insbesondere durch eine Vernetzung, welche durch UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen wird.

8. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C ein ungesättigter Alkylrest mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, welcher mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

9. Haftklebmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine solche Gruppe ist, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt ist.

10. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vernetzung befähigte funktionelle Gruppe der Komponente C eine Hydroxy-, eine Carboxy-, eine Epoxy-, eine Säureamid-, eine Isocyanato- oder eine Aminogruppe ist.

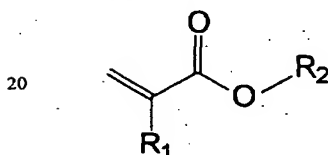
11. Haftklebmasse nach zumindest einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



10 eingesetzt wird, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und $-\text{OR}_2$ die funktionelle Gruppe nach einem der oberen Ansprüche darstellt oder beinhaltet.

12. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C zumindest eine Verbindung eingesetzt wird, welche die Glasübergangstemperatur des Copolymer-Blocks P(A/C) auf $T_G < 0^\circ\text{C}$ herabsetzt.

15 13. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A zumindest eine Verbindung der folgenden allgemeinen Formel



25 eingesetzt wird, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 und R_2 aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten, gesättigten Alkylgruppen mit 4–14 Kohlenstoffatomen.

14. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B zumindest ein Monomer eingesetzt wird, so daß die entstehenden Polymer-Blöcke P(B) in der Lage sind, eine 2-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymer-Blöcken P(A/C) auszubilden.

30 15. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse ein mittleres Molekulargewicht zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 10.000 und 300.000 g/mol besitzt.

16. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

35 17. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil der Komponente C im Verhältnis zur Komponente A zwischen 0,1 und 20, insbesondere zwischen 0,5 und 5 liegt.

18. Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockcopolymere mit 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere mit 20 bis 40 Gew.-% eines Harzes gemischt werden.

40 19. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebmasse im Laufe des Herstellungs- und/oder Verarbeitungsprozesses Additive, wie Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel zugesetzt werden.

45 20. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftklebmasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, daß sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

21. Verwendung der Haftklebmasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche für Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.



US 20030190467A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2003/0190467 A1**
Husemann et al. (43) **Pub. Date: Oct. 9, 2003**

(54) **ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK
COPOLYMERS HAVING A P(B)-P(A/C)-P(B)
STRUCTURE**

(76) **Inventors: Marc Husemann, Hamburg (DE);
Stephan Zollner, Hamburg (DE)**

**Correspondence Address:
WILLIAM GERSTENZANG
NORRIS, MCLAUGHLIN & MARCUS, P.A.
220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR
NEW YORK, NY 10017 (US)**

(21) **Appl. No.: 10/343,182**

(22) **PCT Filed: Jul. 27, 2001**

(86) **PCT No.: PCT/EP01/08736**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jul. 28, 2000 (DE)..... 100 36 804.2

Publication Classification

(51) **Int. Cl.⁷ B32B 7/12**

(52) **U.S. Cl. 428/354**

(57) **ABSTRACT**

The invention relates to an adhesive material based on block copolymers of general type P(B)-P(A/C)-P(B), wherein each block copolymer consists of a central copolymer block P(A/C) and terminal polymer block P(B). The invention is characterised in that P(A/C) represents a copolymer from monomers A and C, which has a glass transition temperature of 0° C.-80° C. wherein component C contains at least one functional group which behaves in an inert manner in a radical polymerisation reaction, and which is used to increase the cohesion of said block copolymer: P(B) represents a polymer from monomers B, which has a glass transition temperature of 20° C.-175° C.; the polymer-block P(B) is insoluble in the copolymer-block P(A/C), and P(A/C) are unmixable.

THIS PAGE BLANK (continued)

ADHESIVE MATERIAL BASED ON BLOCK COPOLYMERS HAVING A P(B)-P(A/C)-P(B) STRUCTURE

[0001] The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers of the general type P(B)-P(A/C)-P(B).

[0002] In the field of pressure sensitive adhesives (PSAs) continuing technological developments in the coating technique mean that there is an ongoing need for new developments. Within the industry, hotmelt processes with solventless coating technology are of increasing importance in the preparation of PSAs, since the environmental regulations are becoming ever more stringent and the prices of solvents continue to rise. Consequently, solvents are to be eliminated as far as possible from the manufacturing operation for PSA tapes. The associated introduction of the hotmelt technology is imposing ever-greater requirements on the adhesives. Acrylic PSAs in particular are the subject of very intensive investigations aimed at improvements. For high-level industrial applications, polyacrylates are preferred on account of their transparency and weathering stability. In addition to these advantages, however, these acrylic PSAs must also meet stringent requirements in respect of shear strength and bond strength. This profile of requirements is met by polyacrylates of high molecular weight and high polarity, with subsequent efficient crosslinking. These high shear strength, polar PSAs, however, possess the disadvantage that they are not well suited to the hotmelt extrusion operation, because high application temperatures are necessary and because, furthermore, shearing within the extruder lowers the molecular weight of the polymer. This damage significantly reduces the level of the adhesive properties. The bond strength and the tack are generally low, since owing to the polar fractions in the adhesives the glass transition temperature is relatively high. The shear strengths of the hotmelt-coated acrylic PSAs, in particular, fall distinctly in comparison to the original, solvent-coated PSA. At the present time, therefore, different concepts aimed at reducing the flow viscosity and thereby facilitating extrusion coating of these PSAs are being investigated.

[0003] The industry is pursuing a variety of concepts for achieving this objective. One possibility is the highly efficient crosslinking of a low viscosity, apolar acrylic adhesive not until it is on the backing. Acrylates containing electron donating groups are copolymerized and, during crosslinking by UV or EBC (EBC: electron beam curing), they stabilize free radicals that are formed. Examples thereof are tertiary amine monomers [WO 96/35725], tertiary butylacrylamide monomer [U.S. Pat. No. 5,194,455], and tetrahydrofuryl acrylates [EP 0 343 467 B1]. A further efficient crosslinking concept is the copolymerization of UV photoinitiators into the polyacrylate chain. For example, benzoin acrylate has been used as a comonomer and the crosslinking has been conducted on the backing using UV light [DE 27 43 979 A1]. In U.S. Pat. No. 5,073,611, on the other hand, benzophenone and acetophenone are used as copolymerizable monomers.

[0004] Very efficient chemical crosslinking takes place by radiation in the case of polyacrylates containing double bonds [U.S. Pat. No. 5,741,543].

[0005] Styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers, in contrast, are widespread elastomers for hotmelt-process-

able PSAs [preparation processes: U.S. Pat. Nos. 3,468,972; 3,595,941; application in PSAs: U.S. Pat. Nos. 3,239,478; 3,935,338]. Good processing properties are achieved by virtue of a relatively low molecular weight and by virtue of a specific morphology [EP 0 451 920 B1]. These PSAs can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators or with electron beams (EB), since the middle blocks contain a large number of double bonds.

[0006] Nevertheless, these elastomers possess disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light (in other words in daylight as well) and in an atmosphere containing oxygen/ozone. Another property which is very adverse for application is the relatively low thermal shear strength. These PSAs are therefore not suitable for relatively long-term outdoor bonds and for applications in relatively high temperature ranges. The same also applies to other block copolymers which possess a middle block containing at least one double bond [U.S. Pat. No. 5,851,664].

[0007] One solution to the problem of aging, hotmelt processability, high cohesion, and efficient chemical crosslinking by radiation is provided by the combination of SIS polymers with polyacrylates. Accordingly, the Patent US H1,251 describes, for hotmelt applications, diene copolymers containing acrylate, although these copolymers are likewise subject to aging, owing to the large number of double bonds which remain.

[0008] U.S. Pat. No. 5,314,962 describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, but these possess only A domain formation as a cohesion-forming criterion and therefore lack great shear strength, especially at high temperatures.

[0009] EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here, no crosslinking has been carried out, so that in this case as well the shear strength of the PSAs described is very low.

[0010] It is an object of the invention, therefore, to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which exhibit the disadvantages of the prior art only to a reduced extent, if at all, and with which it is possible to achieve an increase in the cohesion, and which, in particular, are suitable for processing by the hotmelt process and for use as hotmelt adhesives, without losing the properties which are advantageous for use as a PSA.

[0011] This object is achieved, surprisingly and unforeseeably, by the pressure sensitive adhesive of the invention as specified in the main claim. The subclaims relate to improved embodiments of these pressure sensitive adhesives, to a process for preparing them, and to their use.

[0012] The main claim relates accordingly to a pressure sensitive adhesive based on block copolymers of the general type P(B)-P(A/C)-P(B), each block copolymer being composed of one middle copolymer block P(A/C) and two end polymer blocks P(B), where

[0013] P(A/C) represents a copolymer of the monomers A and C which possesses a glass transition temperature of from 0° C. to -80° C., component C possessing at least one functional group which behaves inertly in a free-radical polymerization reaction and which serves to raise the cohesion of the block copolymer,

THIS PAGE BLANK (USF 14)

[0014] P(B) represents a polymer of the monomers B which possesses a glass transition temperature of from 20° C. to 175° C.,

[0015] the polymer block P(B) is insoluble in the copolymer block P(A/C), and the blocks P(B) and P(A/C) are immiscible.

[0016] Very advantageously in the sense of the presented invention, the cohesion-enhancing effect of the copolymer P(A/C) is brought about by bonds between the individual block polymers P(B)-P(A/C)-P(B), with the functional group of component C of one block copolymer macromolecule entering into interaction with a further block copolymer macromolecule.

[0017] Bonds of this kind in the inventive sense are all bonds ranging from purely physical forces of attraction through to bonds originating from a chemical reaction (for example, covalent bonds; ionic bonds, van der Waals bonds). It may be mentioned here that the function of forming bonds may also be served by interlinks, interloops, interhooks or the like between the macromolecules or side chains located thereon.

[0018] In one first advantageous embodiment of this invention component C contains at least one functional group which is capable of entering into dipole-dipole interactions and/or hydrogen bonds, and the functional group of component C brings about the enhancement in cohesion by means of such dipole-dipole interactions and/or hydrogen bonds, especially with further block copolymers. In this case, the glass transition temperature is raised in relation to component A.

[0019] A second very advantageous embodiment of the invention is provided by a pressure sensitive adhesive in which the function group of component C is able to bring about a crosslinking reaction, where appropriate only after prior activation, and the functional group of component C brings about the enhancement of cohesion by means of such crosslinking reactions.

[0020] The prior activation or initiation of crosslinking may advantageously take place by means of differences in the supply of energy.

[0021] In one variant of the pressure sensitive adhesive the functional group of component C that is capable of crosslinking is an unsaturated group which is capable of radiation-chemical crosslinking, in particular by means of crosslinking brought about by UV irradiation or by irradiation with electron beams.

[0022] Very advantageously in this case the crosslinking-capable functional group of component C is an unsaturated alkyl radical of 3 to 20 carbon atoms which contains at least one C—C double bond.

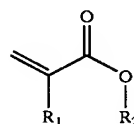
[0023] For acrylates modified with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamic esters are especially advantageous in the sense of the invention.

[0024] In addition to acrylic monomers as component C it is also possible with great advantage to use vinyl compounds having double bonds which do not react during the (free-radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

[0025] In a further variant of the pressure sensitive adhesive modified by crosslinking groups, the crosslinking-capable functional group of component C is a group which is capable of a crosslinking reaction by virtue of the influence of thermal energy.

[0026] For these two variants it has been found very advantageous to choose, for the crosslinking-capable functional group of component C, a hydroxyl, a carboxyl, an epoxy, an acid amide, an isocyanato or an amino group.

[0027] As monomers C it is preferred to use acrylic monomers or vinyl monomers which, alone or in combination with monomer A, lower the glass transition temperature of the copolymer block P(A/C) to below 0° C. In one advantageous variant of the process of the invention acrylic monomers are used, especially those corresponding to the following general formula:



[0028] where $R_1 = H$ or CH_3 and the radical $-OR_2$ represents or includes the functional group for enhancing the cohesion of the pressure sensitive adhesive.

[0029] Examples of component C are hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, t-butyl acrylate, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamides (such as, for example, N-t-butylacrylamide, N-isopropylacrylamide, dimethylacrylamide), and glyceridyl methacrylate, this list not being conclusive.

[0030] In this context it is preferred to choose:

[0031] a) for dipole-dipole interaction and/or hydrogen bond forming properties:

[0032] acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, but also hydroxyethyl acetate, hydroxypropyl acetate, allyl alcohol, acrylamides, hydroxyethyl methacrylate, methyl methacrylate

[0033] b) for crosslinking with high energy radiation:

[0034] benzoin acrylate, acrylated benzophenone

[0035] c) for thermal crosslinking:

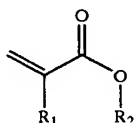
[0036] hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, glyceridyl methacrylate, but also all acrylamides.

[0037] With t-butyl acrylate and, for example, stearyl acrylate an additional increase in the glass transition temperature is produced. The resulting polymers have a relatively high molecular weight and a restricted mobility.

THIS PAGE BLANK (USP 10)

[0038] As monomer A it is advantageous to use acrylic monomers or vinyl monomers, with particular preference to those which, alone or in combination with monomer C, lower the glass transition temperature of the copolymer block P(A/C) to below 0° C.

[0039] As component A for the pressure sensitive adhesive of the invention it is very advantageous to use one or more compounds which may be described by the following general formula:



[0040] Here, $R_1 = H$ or CH_3 , the radical R_2 is chosen from the group of the branched or unbranched, saturated alkyl groups having from 4 to 14 carbon atoms.

[0041] Acrylic monomers which are used preferentially as component A for the inventive pressure sensitive adhesive include acrylic and methacrylic esters with alkyl groups composed of from 4 to 14 carbon atoms, preferably from 4 to 9 carbon atoms. Specific examples, without wishing to be restricted by this list, are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, and branched isomers thereof, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example.

[0042] As monomer A use is additionally made, optionally, of vinyl monomers from the following groups: vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds with aromatic rings and heterocycles in the α -position.

[0043] Here again, nonexclusive mention may be made of some examples: vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile.

[0044] As component B it is preferred to choose monomers which are capable of forming a 2-phase domain structure with the copolymer blocks P(A/C). A prerequisite for this is the immiscibility of the blocks P(B) with the blocks P(A/C). Within the 2-phase domain structure regions are formed in which the P(B) blocks of different (and also, where appropriate, identical) chains mix with one another. These domains, as they are known, are embedded in a P(A/C) matrix. A 2-phase domain structure of this kind characteristically possesses two glass transition temperatures.

[0045] With the formation of two phases having different properties, hard blocks P(B) are obtained alongside soft blocks P(A/C).

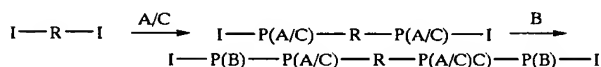
[0046] Advantageous examples of compounds which can be used as component B are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples of component B are methyl methacrylate and styrene.

[0047] A further preferred characteristic of these block copolymers P(B)-P(A/C)-P(B) is that the molecular weight

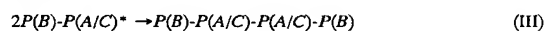
lies between 5,000 and 600,000 g/mol, more preferably between 10,000 and 300,000 g/mol. The fraction of the polymer blocks P(B) lies advantageously between 10 and 60 percent by weight of the entire block copolymer, more preferably between 15 and 40% by weight. The weight fraction of component C in relation to component A lies very advantageously between 0.1 and 20, more preferably between 0.5 and 5.

[0048] For preparing the block copolymers of the invention it is possible to make use of any controlled-growth polymerizations which proceed in accordance with free-radical mechanisms, such as, for example, ATRP (atom-transfer radical polymerization), polymerization controlled by nitroxide or TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy) and/or its derivatives, or polymerization by the RAFT process (rapid addition-fragmentation chain transfer). For the preparation it is possible, for example, to use a difunctional initiator which in one step initiates the (co)polymerization of the monomers A and C and then in a second step copolymerizes component B in order to introduce the end blocks (II), it being possible as an option to isolate the intermediate. I-R-I in the reaction equation which follows represents the difunctional initiator containing the functional groups I.

(II)



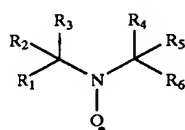
[0049] In addition, the triblock copolymer may be prepared by free-radical recombination of the macromonomers P(B)-P(A/C)* (III).



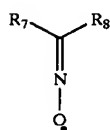
[0050] For polymerizing the block copolymers it is possible with preference to use nitroxide regulators for free-radical control. The polymerization may be conducted in the presence of one or more organic solvents and/or in the presence of water or without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. The polymerization time, depending on conversion rate and temperature, is between 6 and 48 h.

[0051] In the case of solution polymerization, preferred solvents used are esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit or mixtures of these solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used include customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Mixtures of initiators are also outstandingly suitable. For free-radical stabilization use is made of nitroxides of type (IVa) or (IVb)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(IVa)



(IVb)

[0052] where $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ and R_8 independently of one another denote the following compounds or atoms:

[0053] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine, for example

[0054] ii) linear, branched, cyclic and heterocyclic hydrocarbons having 1-20 carbon atoms, which may be saturated, unsaturated, and aromatic,

[0055] iii) esters $-\text{COOR}_9$, alkoxides $-\text{OR}_{10}$ and/or phosphonates $-\text{PO}(\text{OR}_{11})_2$, where R_9, R_{10} or R_{11} stand for radicals from group ii).

[0056] The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and may therefore be utilized for synthesizing the block copolymers, as macro-radicals or macro regulators. Macromolecules of this kind may be formed, for example, during the polymerization operation.

[0057] For controlled regulation of the polymerization, it is more preferable to use compounds from the following list:

[0058] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl 4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxyimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-*t*-butyl-PROXYL, 3,4-di-*t*-butyl-PROXYL

[0059] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0060] N-*tert*-butyl-1-phenyl-2-methyl propyl nitroxide

[0061] N-*tert*-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl nitroxide,

[0062] N-*tert*-butyl-1-diethylphosphono-2,2,-dimethyl propyl nitroxide

[0063] N-*tert*-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2,-dimethyl propyl nitroxide

[0064] N-(1-phenyl-2-methylpropyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl nitroxide

[0065] di-*t*-butyl nitroxide

[0066] diphenyl nitroxide

[0067] T-butyl *t*-amyl nitroxide

[0068] As a further controlled polymerization method use is made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in which case as initiator it is preferred to use monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides and, for the obstruction of the halides, complexes of Cu, of Ni, of Fe, of Pd, of Pt, of Ru, of Os, of Rh, of Co, of Ir, of Cu, of Ag or of Au [EP 0 824 111; EP 0 826 698; EP 0 824 110; EP 0 841 346; EP 0 850 957]. The various possibilities of ATRP are described in U.S. Pat. No. 5,945,491, U.S. Pat. No. 5,854,364 and U.S. Pat. No. 5,789,487.

[0069] As a preferred variant, the RAFT process (reversible addition fragmentation chain transfer) is carried out. The process is described in detail in WO 98/01478 and WO 99/31144. Suitable with particular advantage for preparing block copolymers are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], which in a first step randomly copolymerize monomers of type A and C and subsequently can be isolated or can be used directly for the subsequent polymerization of monomer B.

[0070] In order to prepare a pressure sensitive adhesive the block copolymers described so far are processed further in solution or from the melt. Suitable solvents are one or more organic solvents. In order to produce a pressure sensitive adhesive tape the block copolymer is advantageously modified with resins. Examples of resins which can be used include terpene resins, terpene phenol resins, C_5 and C_9 hydrocarbon resins, pinene resins, indene resins, and rosins, alone and also in combination with one another. In principle, however, it is possible to use all resins which are soluble in the corresponding polyacrylate P(A/C); reference may be made in particular to all aliphatic, aromatic, alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and also natural resins.

[0071] The weight fraction of the resins within the block copolymer is preferably between 0 and 50% by weight, more preferably between 20 and 40% by weight.

[0072] In addition, additives are optionally added in the course of the preparation and/or processing operation, such as aging inhibitors, compounding agents, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, blowing agents, accelerators and/or various fillers (for example, carbon black, TiO_2 , solid or hollow beads of glass or other materials, nucleators).

[0073] In one advantageous development, particularly for the second advantageous embodiment of the invention, crosslinker substances which are soluble in P(A/C) or compatible with P(A/C) are added. Examples of suitable crosslinkers include metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. Polyfunctional acrylates may also be added advantageously as crosslinkers.

[0074] In one advantageous development for crosslinking with UV light, UV photoinitiators are added to the block copolymers. Useful photoinitiators which can be used to very good effect in the inventive sense are benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether,

THIS PAGE BLANK (USP 10)

for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651 from Ciba Geigy),

2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxy-acetophenone, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropiofenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(o-ethoxycarbonyl) oxime.

[0075] A feature of one further development, for all of the stated embodiments and variants, which makes the process of the invention particularly advantageous for the production of adhesive tapes, for example, is that the pressure sensitive adhesive is processed further from the melt, and that it is applied in particular to a backing.

[0076] As backing material, for adhesive tapes for example, it is possible in this context to use the materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as films (polyesters, PET, PE, PP, BOPP, PVC), nonwovens, foams, wovens, and woven films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE). This list is not conclusive.

[0077] The crosslinking of the hotmelt pressure sensitive adhesives of the invention, when it takes place, is accomplished by brief UV irradiation in the range of 200-400 nm using standard commercial high-pressure or medium-pressure mercury lamps with an output, for example, of from 80 to 200 W/cm or by thermal crosslinking in a temperature range between 70-140° C. or by ionizing radiation, such as electron beam curing, for example. For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the web speed or to carry out partial shading of the web, while running it slowly, in order to reduce the thermal stress to which it is subjected. The irradiation time is governed by the construction and output of the respective lamps.

[0078] The invention further relates to the use of the pressure sensitive adhesive thus obtained for an adhesive tape, in which case the acrylic pressure sensitive adhesive is present as a single-side or both-sides film on a backing.

[0079] As a result of the two different advantageous embodiments, the pressure sensitive adhesives of the invention can be divided up into two groups of different properties: In the first advantageous embodiment, the enhancement of cohesion comes about essentially through physical interactions between the macromolecules. These interactions can be undone by thermal energy and/or by introducing moisture, so that the operation of enhancing the cohesion is reversible. The second advantageous embodiment is chemically irreversibly crosslinked, so that the corresponding pressure sensitive adhesives of the invention are distinguished by high thermal stability with good properties in respect of their thermal shear strength. A substantial advantage of the invention as compared with the prior art is that, through appropriate choice of the functional groups, the pressure sensitive adhesives of the invention cover the spectrum from reversible to irreversible increase of the cohesion of the pressure sensitive adhesives, so that the pressure sensitive adhesive can be optimally matched to the particular end use.

[0080] The intention is to illustrate the invention below by a number of examples, without thereby wishing to subject it to any unnecessary restriction.

[0081] As a function of the desired technical adhesive properties of the acrylic hotmelts, a selection of acrylic and

vinyl monomers is made. Quantities, proportions, and percentage fractions are based on the total amount of the monomers.

[0082] Examples 1.1 to 1.7 here described the first advantageous embodiment, examples 2.1 to 2.12 the second advantageous embodiment of the invention.

EXAMPLES

[0083] Test Methods

[0084] The following test methods were employed for evaluating the technical adhesive properties of the PSAs prepared. For testing, films made of polyethylene glycol terephthalate (Examples 1 to 6) or siliconized release papers (Examples 7 to 12) were coated with adhesive at a rate of 50 g/m².

[0085] Shear Strength (Test A1, A2, A3)

[0086] A strip of the adhesive tape, 13 mm wide, was applied to a smooth, cleaned steel surface. The application area was 20 mm×13 mm (length×width). The following procedure was then undertaken:

[0087] Test A1: At room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

[0088] Test A2: At room temperature, a 2 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

[0089] Test A3: At 70° C., a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape and the time recorded until the weight fell off.

[0090] The shear stability times measured are each reported in minutes and correspond to the average of three measurements.

[0091] 180° Bond strength test (Test B)

[0092] A strip, 20 mm wide, of an acrylate pressure adhesive applied as a film to a polyester was applied to steel plates. The PSA strip was pressed onto the substrate twice using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately peeled from the substrate at 300 mm/min and at an angle of 180°. The steel plates were washed twice with acetone and once with isopropanol. All measurements were conducted at room temperature under climate-controlled conditions.

[0093] The results of the measurements are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

[0094] Rolling Ball (Test C)

[0095] An adhesive strip, 25 mm wide, is placed on a measuring rail with the side bearing the test adhesive downward. When the blocking device is released, a measuring ball made of V2A steel, with a diameter of 11 mm, rolls down the ramp and along a horizontal area coated with the adhesive.

[0096] The traveled distance on the film of adhesive, in mm, serves as a measure of the tack.

[0097] Gel Index (Test D)

[0098] After careful drying, the solvent-free samples of adhesive are welded into a pouch of polyethylene nonwoven

THIS PAGE BLANK (USF14)

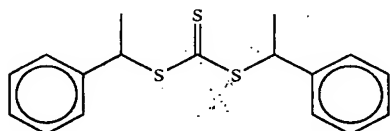
(Tyvek web). The difference in the weight of the samples before extraction and after extraction with toluene is used to determine the gel index, in other words the toluene-insoluble weight fraction of the polymer.

[0099] Preparation of the Samples

[0100] The acrylates, methacrylates, and styrene used are available commercially. Benzoin acrylate was prepared in accordance with DE 27 43 979 A1. The monomers were purified by distillation before being used.

[0101] Preparation of the Trithiocarbonate:

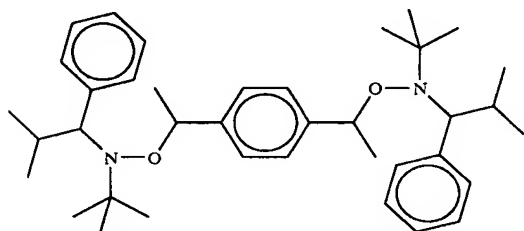
[0102] Trithiocarbonate (V) as a regulator was prepared in accordance with *Macromolecules* 2000, 33, 243-245 and *Synth. Commun.* 1988, 18, 1531-1536.



(V)

[0103] Preparation of the Difunctional Alkoxyamine (VI):

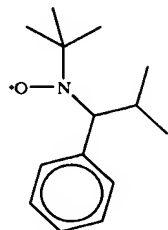
[0104] A procedure was followed in analogy to the experimental instructions from *Journal of American Chemical Society*, 121, 16, 3904-3920, 1999. 1,4-Divinylbenzene and nitroxide (VII) were used as starting materials.



(VI)

[0105] Preparation of the Nitroxide (VII) (2,2,5-trimethyl-4-phenyl-3-azaheptane 3-nitroxide):

[0106] A procedure was followed in analogy to the experimental instructions from *Journal of American Chemical Society*, 121, 16, 3904-3920, 1999.



(VII)

[0107] Procedure for the Polymerizations

[0108] Trithiocarbonate-Functionalized Polystyrene (A):

[0109] A 500 ml Schlenk vessel was charged with 400 ml of styrene and 3.47 g of the trithiocarbonate (V) (0.01172 mol), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 110° C. and polymerized for 30 h with stirring. For isolation the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 1000 ml of dichloromethane and then precipitated from 7.5 L of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed via GPC ($M_n=34,200$, $M_{w/n}=1.17$).

[0110] Trithiocarbonate-Functionalized Polymethyl Methacrylate (B):

[0111] A 1,000 ml Schlenk vessel was charged with 351 g of methyl methacrylate, 500 ml of toluene, 1.34 g of the trithiocarbonate (V) (0.0056 mol) and 1.00 g (0.0037 mol) of 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile) (Vazo 88™ from Du Pont), the vessel was degassed three times and then the polymerization was conducted under argon. For initiation the reaction mixture was heated to 80° C. and polymerized for 4 h with stirring. For isolation the reaction mixture was cooled to RT and the polymer was dissolved in 800 ml of dichloromethane and then precipitated from 8.0 L of methanol with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a frit and then analyzed via GPC ($M_n=27,500$, $M_{w/n}=1.30$).

[0112] General Procedure of the Polymerizations for Examples 2.7 to 2.12 (C):

[0113] A mixture of the alkoxyamine (VI) and the nitroxide (VII) (10 mol % with respect to alkoxyamine (VI)) are mixed with the monomers A and C, the resulting mixture being degassed several times with cooling to -78° C. and then heated at 110° C. under pressure in a closed vessel. After a reaction time of 36 h, monomer B is added and polymerization is continued at this temperature for 24 h. The molecular weight determination and the measurement of the polydispersity took place via GPC.

[0114] Block Copolymers

Comparative Example 1.1

[0115] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0116] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-PBuA-PS was analyzed via GPC ($M_n=181,000$, $M_{w/n}=1.39$).

[0117] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Comparative Example 1.2

[0118] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 447 g of 2-ethylhexyl acrylate and

THIS PAGE BLANK (USPTO)

0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0119] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-PEHA-PS was analyzed via GPC ($M_n=169,000$, $M_{w/n}=1.38$).

[0120] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Example 1.3

[0121] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 352 g of n-butyl acrylate, 7 g of acrylic acid and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0122] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BuA/AA)-PS was analyzed via GPC ($M_n=174,000$, $M_{w/n}=1.51$).

[0123] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Example 1.4

[0124] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 442 g of 2-ethylhexyl acrylate, 4.5 g of N-tert-butylacrylamide and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0125] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/NTBAM)-PS was analyzed via GPC ($M_n=173,000$, $M_{w/n}=1.47$).

[0126] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Example 1.5

[0127] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 352 g of n-butyl acrylate, 7 g of hydroxyethyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0128] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BuA/HEA)-PS was analyzed via GPC ($M_n=178,000$, $M_{w/n}=1.48$).

[0129] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and

then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Comparative Example 1.6

[0130] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polymethyl methacrylate (B), 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0131] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PMMA-PBuA-PMMA was analyzed via GPC ($M_n=173,000$, $M_{w/n}=1.43$).

[0132] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Example 1.7

[0133] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polymethyl methacrylate (B), 352 g of n-butyl acrylate, 7 g of acrylic acid and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 24 h.

[0134] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PMMA-P(BuA/AA)-PMMA was analyzed via GPC ($M_n=172,000$, $M_{w/n}=1.53$).

[0135] The block copolymer was subsequently coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A and B were carried out.

Comparative Example 2.1

[0136] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 357 g of n-butyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0137] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-PBuA-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=180,000$, $M_{w/n}=1.39$).

[0138] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85™ (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

THIS PAGE BLANK (USF 10)

Comparative Example 2.2

[0139] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 447 g of 2-ethylhexyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0140] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-PEHA-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=169,000$, $M_{w/n}=1.38$).

[0141] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85™ (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

Example 2.3

[0142] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 355 g of n-butyl acrylate, 2 g of hydroxyethyl acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0143] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BuA/HEA)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=174,000$, $M_{w/n}=1.51$).

[0144] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85™ (from Hercules), 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) and 1.45 g of 1,6-diisocyanatohexane were added. The dissolved and blended adhesive was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

Example 2.4

[0145] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 32 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 442 g of 2-ethylhexyl acrylate, 4.5 g of acrylic acid and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0146] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/AA)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated

from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=173,000$, $M_{w/n}=1.47$).

[0147] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85™ (from Hercules), 0.3 g of acetylaluminum acetate (in solution 25 ml of toluene) and 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper and then dried at 120° C. for 15 minutes. To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

Examples 2.5 and 2.5'

[0148] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 38 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 450 g of 2-ethylhexyl acrylate, 2.8 g of benzoin acrylate and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0149] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/BzA)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=191,000$, $M_{w/n}=1.45$).

[0150] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Norsolene M1080™ (from Cray Valley), and 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried at 120° C. for 15 minutes, and irradiated at 20 m/min with a medium pressure mercury lamp (120 W/cm) with 4 passes through the lamp. As a reference, the unirradiated PSA tape was likewise tested (Example 5'). To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

Examples 2.6 and 2.6'

[0151] A reactor conventional for free-radical polymerizations was charged with 38 g of trithiocarbonate-functionalized polystyrene (A), 450 g of 2-ethylhexyl acrylate, 2.8 g of acrylated benzophenone (Ebecryl 36™, from UCB) and 0.12 g of azoisobutyronitrile (AIBN). After argon had been passed through the reactor for 20 minutes and the reactor had been degassed twice, it was heated to 60° C. with stirring and held at this temperature for 10 h.

[0152] For isolation, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/BnA)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78° C.) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit and then analyzed via GPC ($M_n=199,000$, $M_{w/n}=1.53$).

[0153] 100 g of the block copolymer were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Norsolene M1080™ (from Cray Valley) and 5 weight fractions of Catenex 945™ (from Shell) were added. The compounded mass was freed from the solvent and then coated from the melt, as a hotmelt at 145° C., at 50 g/m² onto a siliconized

THIS PAGE BLANK (USP 10)

release paper and irradiated at 20 m/min with a medium pressure mercury lamp (120 W/cm) with 4 passes through the lamp. As a reference, the unirradiated PSA tape was likewise tested (Example 6'). To analyze the technical adhesive properties, test methods A, B and C were carried out.

Example 2.7

[0154] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 480 g of n-butyl acrylate, 20 g of isoprene and 80 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BuA/I)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=230,000$, $M_{w/n}=1.59$).

[0155] 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85TM (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945TM were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120^o C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

Comparative Example 2.8

[0156] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 500 g of n-butyl acrylate, and 80 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BuA)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=220,000$, $M_{w/n}=1.45$).

[0157] 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85TM (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945TM were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120^o C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

Example 2.9

[0158] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 240 g of n-butyl acrylate, 240 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of isoprene and 80 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(BA/EHA/I)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=2,150,000$, $M_{w/n}=1.63$). 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85TM (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945TM were added. The compounded

mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120^o C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

Example 2.10

[0159] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 480 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of isoprene and 80 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/I)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=2,080,000$, $M_{w/n}=1.57$).

[0160] 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85TM (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945TM were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120^o C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

Example 2.11

[0161] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 460 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of isoprene and 80 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/I)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=2,150,000$, $M_{w/n}=1.63$).

[0162] 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of Foral 85TM (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945TM were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120^o C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

Example 2.12

[0163] In analogy to the general procedure of polymerization (C), 0.739 g of the difunctional initiator (VI), 0.0287 g of the free nitroxide (VII), 480 g of 2-ethylhexyl acrylate, 20 g of isoprene and 120 g of styrene were used. To isolate the polymer, the reaction mixture was cooled to RT and the block copolymer PS-P(EHA/I)-PS was dissolved in 750 ml of dichloromethane and then precipitated from 6.0 L of methanol (cooled to -78°C .) with vigorous stirring. The precipitate was filtered off on a cooled frit. GPC analysis gave ($M_n=2,460,000$, $M_{w/n}=1.68$).

[0164] 100 g of the block copolymer prepared were dissolved in 200 g of toluene and then 25 weight fractions of

THIS PAGE BLANK (USFIC)

Foral 85™ (from Hercules) and 5 weight fractions of Catenex 945™ were added. The compounded mass was coated from solution at 50 g/m² onto a siliconized release paper, dried in a drying oven at 120° C. and then crosslinked with an EB dose of 30 kGy with an acceleration voltage of 230 kV. For analysis of the technical adhesive properties, test methods A-D were conducted.

[0165] Results

Examples 1.1 to 1.5

[0166] The table below lists the technical adhesive properties of these compositions.

TABLE 1

| Example | SST RT/A1 | SST RT/A2 | BS-Steel [N/cm]/B |
|---------|-----------|-----------|----------------------|
| 1.1 | +10000 | 164 | 2.6 |
| 1.2 | +10000 | 68 | 2.9 |
| 1.3 | +10000 | +10000 | 4.0 |
| 1.4 | +10000 | 2375 | 3.4 |
| 1.5 | +10000 | 4486 | 3.6 |

Application rate: 50 g/m².

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

[0167] Examples 1.1 and 1.2 are conventionally produced polystyrene-polyacrylate-polystyrene PSAs. With a shear weight of 1 kg, no great differences in shear strength are evident. Only with a greater load is it possible to tease out the differences. With a 2 kg load, the shear strength rises markedly with Examples 1.3 to 1.5 owing to the cohesion-enhancing comonomers acrylic acid, N-tert-butylacrylamide and hydroxyethyl acrylate.

[0168] Moreover, the high cohesion is achieved without any crosslinking whatsoever.

Examples 1.6 and 1.7

[0169] Table 2 below lists the technical adhesive properties of these examples.

TABLE 2

| Example | SST RT/A1 | SST RT/A2 | BS-Steel [N/cm]/B |
|---------|-----------|-----------|----------------------|
| 1.6 | +10000 | 95 | 2.8 |
| 1.7 | +10000 | +10000 | 3.2 |

Application rate: 50 g/m².

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

[0170] The comparison of Examples 1.6 and 1.7 shows that with PMMA end blocks as well an enhancement of cohesion is obtained by modifying the middle block. Here again, in Examples 1.7 the shear strength in the 20 N test rises markedly.

Examples 2.1 to 2.4

[0171] Table 3 below lists the technical adhesive properties of these compositions.

TABLE 3

| Example | SST RT/A1 | SST 70° C./A3 | BS-steel [N/cm]/B | RB [cm]/C |
|---------|-----------|------------------|----------------------|-----------|
| 2.1 | +10000 | 85 | 6.8 | 155 |
| 2.2 | +10000 | 45 | 7.0 | 180 |
| 2.3 | +10000 | 3585 | 5.5 | 210 |
| 2.4 | +10000 | 4350 | 5.2 | 235 |

Application rate: 50 g/m².

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

RB: Rolling ball test

[0172] Examples 2.1 and 2.2 are conventionally blended polystyrene-polyacrylate-polystyrene PSAs. Since no functional groups are present for crosslinking, good shear strength is achieved only at room temperature. Examples 2.3 and 2.4 contain hydroxyethyl acrylate or acrylic acid as comonomers in the middle block. Both the hydroxyl group and the carboxylic acid group can be utilized for crosslinking, so that in addition to the formation of domains by the polystyrene units it is also possible to employ a second crosslinking mechanism for the purpose of enhancing the cohesion (shear strength). Examples 2.3 was crosslinked thermally using a difunctional isocyanate, Example 2.4 using an aluminum chelate. The shear stability times at 70° C. show a markedly increased cohesion for the additionally crosslinked adhesives.

Examples 2.5 and 2.6

[0173] Table 4 below lists the technical adhesive properties of these examples.

TABLE 4

| Example | SST RT/A1 | SST 70° C./A3 | BS-steel [N/cm]/B | RB [cm]/C |
|---------|-----------|------------------|----------------------|-----------|
| 2.5 | +10000 | 2890 | 5.5 | 195 |
| 2.6 | +10000 | 2565 | 5.7 | 205 |
| 2.5' | +10000 | 125 | 6.3 | 140 |
| 2.6' | +10000 | 145 | 6.5 | 155 |

Application rate: 50 g/m².

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

RB: Rolling ball test

[0174] The examples show that photoinitiators as well can be copolymerized randomly into the middle block. Furthermore, PMMAs are also suitable as end blocks for stabilization and domain formation. By UV irradiation it is possible to crosslink the middle block efficiently and, therefore, the thermal shear strength is raised markedly in turn (see Comparison of Examples 2.5 and 2.6 with 2.5' and 2.6'). Examples 2.6 was coated as a hotmelt and illustrates the possibility of processing these block copolymers from the melt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Examples 2.7 and 2.8

[0175] Table 5 illustrates the results of the technical adhesive evaluations from test methods A-D.

TABLE 5

| Ex. | Polymer | SST RT/A1 | SST 70° C./A3 | BS-steel [N/cm]/B | RB [cm]/C | Gel index [%] |
|-----|---------------|--------------|------------------|----------------------|--------------|---------------------|
| 2.7 | PS-P(BA/I)-PS | +10000 | 1265 | 6.1 | 280 | 35 |
| 2.8 | PS-PBA-PS | +10000 | 245 | 6.4 | 245 | 10 |

Application rate: 50 g/m²; Electron beam dose 30 kGy

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

RB: Rolling ball test

[0176] A comparison of Examples 2.7 and 2.8 shows that by introducing the double bonds along the middle block there is a distinct improvement in electron beam crosslinkability. With an EB dose of 30 kGy, Example 2.7 achieves a gel index of 35%, Comparative Example 2.8 without double bonds a gel index of 10%. As a result of the more efficient crosslinking there is an increase in the cohesion, particularly under hot conditions. As a result of the formation of the hard polystyrene domains and as a result of the efficient electron beam crosslinking, therefore, it is possible to produce pressure sensitive adhesives possessing high shear strength.

Examples 2.9 to 2.12

[0177] Table 6 illustrates the results of the technical adhesive evaluations from test methods A-D.

TABLE 6

| Ex. | Polymer | SST RT/A1 | SST 70° C./ A3 | BS-steel [N/cm]/B | RB [cm]/C | Gel index [%] |
|------|-------------------|--------------|----------------------|----------------------|--------------|---------------------|
| 2.9 | PS-P(BA/EHA/I)-PS | +10000 | 1455 | 6.3 | 275 | 38 |
| 2.10 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 1050 | 6.6 | 220 | 40 |
| 2.11 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 3430 | 6.0 | 320 | 52 |
| 2.12 | PS-P(EHA/I)-PS | +10000 | 2825 | 6.0 | 330 | 37 |

Application rate: 50 g/m²; Electron beam dose 30 kGy

SST: Shear stability times [min]

RT: Room temperature

BS: Bond strength on steel

RB: Rolling ball test

[0178] Examples 2.9 to 2.12 show the variability of the pressure sensitive adhesives of the invention. In examples 2.9 a middle block polymerized randomly from butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and isoprene was used. In Example 2.11 the fraction of double bonds in the middle block was raised. After electron beam crosslinking, the gel index again underwent a marked increase as compared with the other examples. Polymers with relatively long PS end blocks can also be used as elastomers for pressure sensitive adhesives.

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers of the general type P(B)-P(A/C)-P(B), each block copolymer being composed of one middle copolymer block P(A/C) and two end polymer blocks P(B), characterized in that

P(A/C) represents a copolymer of the monomers A and C where the polymer P(A/C) possesses a glass transition temperature of from 0° C. to -80° C., component C possessing at least one functional group which behaves inertly in a free-radical polymerization reaction and which serves to raise the cohesion of the block copolymer,

P(B) represents a polymer of the monomers B where the polymer P(B) possesses a glass transition temperature of from 20° C. to 175° C.,

the polymer block P(B) is insoluble in the copolymer block P(A/C), and the blocks P(B) and P(A/C) are immiscible.

2. The pressure sensitive adhesive of claim 1, characterized in the cohesion-enhancing effect of the copolymer P(A/C) is brought about by bonds between the individual block copolymers P(B)-P(A/C)-P(B), with the functional group of one block copolymer macromolecule of the monomers C entering into interaction with at least one further block copolymer macromolecule.

3. The pressure sensitive adhesive of one of the preceding claims, characterized in that the functional group of the monomers C brings about the enhancement of cohesion by means of dipole/dipole interactions and/or hydrogen bonds.

4. The pressure sensitive adhesive of one of the preceding claims, characterized in that the functional group of the monomers C is a carboxylic acid group, a hydroxyl group or a tert-butyl group.

5. The pressure sensitive adhesive of one of the preceding claims, characterized in that as monomers C at least one compound from the following group is used: acrylic acid, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, tert-butyl acrylate, itaconic anhydride, itaconic acid, acrylamides, such as N-tert-butylacrylamide, N-isopropylacrylamide or dimethylacrylamide, for example, and maleic anhydride.

6. The pressure sensitive adhesive of at least one of claims 1 and 2, characterized in that the functional group of the monomers C brings about the enhancement in cohesion by means of a crosslinking reaction, where appropriate not until after prior activation.

7. The pressure sensitive adhesive of claim 6, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the monomers C is an unsaturated group which is capable of radiation-chemical crosslinking, in particular by crosslinking which is brought about by UV irradiation or by irradiation with electron beams.

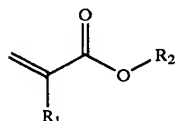
8. The pressure sensitive adhesive of at least one of claims 6 and 7, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the monomers C is an unsaturated alkyl radical of from 3 to 8 carbon atoms which contains at least one C—C double bond.

9. The pressure sensitive adhesive of claims 6, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the monomers C is a group which is capable of a crosslinking reaction by virtue of the influence of thermal energy.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

10. The pressure sensitive adhesive of at least one of claims 6 to 9, characterized in that the crosslinking-capable functional group of the monomers C is a hydroxyl, a carboxyl, an epoxy, an acid amide, an isocyanato or an amino group.

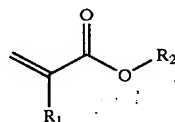
11. The pressure sensitive adhesive of at least one of claims 6 to 10, characterized in that as monomers C use is made of at least one compound of the following general formula



where R₁=H or CH₃ and —OR₂ represents or contains the functional group according to one of the above claims.

12. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that as monomers C use is made of at least one compound which lowers the glass transition temperature of the copolymer block P(A/C) to T_g<0° C.

13. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that as monomers A use is made of at least one compound of the general formula



where R₁=H or CH₃ and R₂ is from the group of the branched or unbranched, saturated alkyl groups having 4-14 carbon atoms.

14. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that as monomers B at least one monomer is used such that the resultant polymer blocks P(B) are capable of forming a 2-phase domain structure with the copolymer blocks P(A/C).

15. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the pressure sensitive adhesive possesses an average molecular weight of between 5,000 and 600,000 g/mol, in particular between 10,000 and 300,000 g/mol.

16. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the fraction of the polymer blocks P(B) lies between 10 and 60% by weight, in particular between 15 and 40% by weight, of the entire block copolymer.

17. The pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the weight fraction of the monomers C in relation to that of the monomers A lies between 0.1 and 20, in particular between 0.5 and 5.

18. The pressure sensitive adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the block copolymers are mixed with from 0 to 50% by weight, in particular with from 20 to 40% by weight, of a resin.

19. A process for preparing a pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that, in the course of the preparation and/or processing operation, additives are added to the pressure sensitive adhesive, such as aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, blowing agents, accelerators and/or fillers.

20. A process for producing a pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims, characterized in that the pressure sensitive adhesive is processed further from the melt, in that it is applied in particular to a backing.

21. The use of the pressure sensitive adhesive of at least one of the preceding claims for adhesive tape, with the acrylic pressure sensitive adhesive being present as a single-side or both-sides film on a backing.

* * * * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)